

Cleaning agents etc. which undergo microbial decomposition under anaerobic conditions

Publication number: DE19533994 (A1)

Publication date: 1997-03-20

Inventor(s): RITTER GUENTER DR [DE]

Applicant(s): RITTER GUENTER DR [DE]

Classification:






- international: C02F1/68; C11D3/00; C11D3/02; C11D3/20; C11D3/36;
C02F1/68; C11D3/00; C11D3/02; C11D3/20; C11D3/36; (IPC1-
7): C11D1/86; C02F1/68

- European: C02F1/68; C11D3/00B2; C11D3/02A; C11D3/20E3; C11D3/20E5;
C11D3/36D

Application number: DE19951033994 19950914

Priority number(s): DE19951033994 19950914

Cited documents:

-  DE2335522 (A1)
-  DE2207848 (A1)
-  AT173427B (B)
-  CH547756 (A)
-  US5062987 (A)

more >>

Abstract of DE 19533994 (A1)

Cleaning agents and other functional prods. which due to their compsn. undergo microbial decomposition under anaerobic conditions and which thus cause extremely low environmental and effluent water contamination, are based on (a) eliminable cations, (b) eliminable anions and (c) N- and P-free organic cpds. Pref. the eliminable cations (a) are chosen eg from H^{+} , H_3O^{+} ions, Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} , SnO_2^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , TiO_2^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , M^{3+} ions of transition metals, rare earths and actinides; ammonium ions NH_4^{+} , NR_4^{+} , $(NR_xH_{4-x})^{+}$ (R = organic aliphatic or aromatic residue) or cationic surfactants. pref. the eliminable anion (b) is esp. nitrate (NO_3^{-}). The N- and P-free organic cpds.; (c) are pref. chosen e.g. from organic acids (opt. in salt form with eliminable cation) such as acetic acid, formic acid, propionic acid, glycolic acid, lactic acid, oxalic acid, malonic acid, citric acid, tartaric acid, malic acid, sugar acids, higher fatty acids (6-20 C), etc; neutral organic cpds. such as alcohols, sugars, carbohydrates, aldehydes, ketones, (poly)hydroxy cpds., polyoxy cpds., anionic surfactants with eliminable cations, etc.

Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide



⑬ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 195 33 994 A 1**

⑤① Int. Cl.⁸:
C 11 D 1/86
C 02 F 1/68

⑳ Aktenzeichen: 195 33 994.0
㉑ Anmeldetag: 14. 9. 95
㉒ Offenlegungstag: 20. 3. 97

DE 195 33 994 A 1

㉔ Anmelder:
Ritter, Günter, Dr., 32257 Bünde, DE

㉕ Erfinder:
gleich Anmelder

⑤⑥ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht zu ziehende Druckschriften:

DE 23 35 522 A1
DE-OS 22 07 848
AT 1 73 427
CH 5 47 756
US 50 62 987
US 42 99 739
US 30 92 552
EP 02 02 653 A2

REINHARDT, Gerd: Aktivsauerstoffbleiche in Wasch-
und Reinigungsmitteln. In: CLB Chemie in Labor und
Biotechnik, 45. Jg., H. 5/1994, S. 238-242, 244;
JP 4-36399 A, In: Patents Abstracts of Japan,
C-941, May 18, 1992, Vol. 16, No. 207;

⑤④ Reiniger und andere funktionale Produkte mit extrem niedriger Abwasser- und Umweltbelastung

⑤⑦ Die vorliegende Erfindung beschreibt Reiniger und andere funktionale Produkte für den privaten und gewerblichen bzw. industriellen Einsatzbereich, die das Abwasser und die Umwelt nur minimal belasten oder im Hinblick auf den Phosphatgehalt im Abwasser sogar entlasten. Darüber hinaus wird die Abwasserzusammensetzung für die nachfolgende aerobe Stufe der Abwasserreinigung verbessert.

Belastung ...

Die erfindungsgemäßen Mittel erreichen diese Eigenschaften durch die Kombination der folgenden chemischen bzw. mikrobiologischen Grundprinzipien.

Der besonderen Zusammensetzung der Mittel:

- eliminierbare Kationen, wie z. B. H^+ , M^{2+} , M^{3+}
- Nitrat als einziges, eliminierbares anorganisches Anion
- N- und P-freie organische Verbindungen und/oder niedervalente anorganische oder organische Phosphorsäuren, und/oder Ammoniak bzw. organische Amine.
- Die Summe aller oxidierbaren, oben aufgezählten Stoffe wird durch das Redoxäquivalent an Nitrat bzw. HNO_3 und deren Salze mit eliminierbaren Kationen ausgeglichen. Unter besonderen Verhältnissen kann die genaue Stöchiometrie in Richtung höherer Organikanteil oder höherer Nitratanteil abgeändert werden.

Der besonderen Reaktivität der Mittel unter anaeroben Bedingungen:

- Die Eliminierungsreaktionen der erfindungsgemäßen Mittel laufen chemisch und mikrobiologisch im weitgehend anaeroben Abwassersystem, aber auch in vorschaltbaren anaeroben Klärstufen ab.

Durch die beschriebenen Mittel und Verfahren werden die

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 01. 97 702 012/115

16/24

DE 195 33 994 A 1

Beschreibung

1. Problemstellung, Stand der Technik

1.1 Abwasser-Probleme im Zusammenhang mit der Anwendung von Reinigern und funktionalen Produkten

Nach dem Stand der Technik werden in privaten Haushalten und bei der gewerblichen Nutzung eine Vielzahl von Reinigern, Oberflächenpflege- und Konditionierungsmitteln, Produkten zur Veränderung des pH-Wertes von wäßrigen Mischungen, Säuren und Säuregemischen eingesetzt, die bei ihrer Entsorgung zu einer beträchtlichen Belastung des Abwassers führen. Geraten biologisch nicht weiter abbaubare Substanzen, z. B. alle Elektrolyte, in das Abwasser, so sind diese Belastungen nicht mehr reversibel und wirken sich kumulativ aus. Als Beispiel sei die Zufuhr der sehr häufig eingesetzten Kationen Na^+ und K^+ sowie der Anionen Cl^- und SO_4^{2-} genannt.

Bei dem Eintrag von Sulfat kommt es neben der Zunahme des Gesamtsalzgehaltes noch zusätzlich zu einem erhöhten Risiko der Betonkorrosion im Abwasserleitungsnetz.

Folgende, teils reversible und dann kostenverursachende, teils irreversible Belastungen unseres Abwassers und damit auch der Umwelt sind bekannt:

- Erhöhung des biologischen und chemischen Sauerstoffsbedarfs
- pH-Veränderungen durch Mineral-Säuren und -Laugen; Veränderungen der Pufferkapazität
- Aufsalzung durch Na^+ , K^+ , Cl^- , SO_4^{2-}
- bei SO_4^{2-} : Verstärkung der Betonkorrosion in Abwasser-Betonleitungen, -rohren.

Der Einsatz der genannten Produkte und damit die Abwasser- und Umweltbelastung durch deren Inhaltsstoffe nimmt immer mehr zu, da beim Anwender ein steigendes Bedürfnis nach Reinheit, Hygiene, Pflege und Schutz seiner Ausrüstung und Umgebung besteht.

1.2 Stand der Technik

Gemäß des Standes der Technik werden jetzt und auch in Zukunft in den erwähnten Produkten Komponenten eingesetzt, die eine Belastung der Abwässer und der Umwelt verursachen. Danach kommt es einerseits letztendlich zu einer weiteren Verschmutzung der Oberflächenwässer, andererseits werden die Abwasserkläranlagen vor immer größere und kostspieligere Probleme gestellt.

Der Anwender der beschriebenen Produkte kann hier selbst keine Minderung der Probleme herbeiführen, ohne auf solche Produkte teilweise zu verzichten.

Die Art der Produktkomponenten, beispielsweise

- organische Verbindungen
- organische und anorganische Säuren und deren Salze
- waschaktive, reinigungsaktive Substanzen (Tenside, Detergentien)
- keimhemmende Substanzen, Desinfektionsmittel
- Hilfsstoffe, Farbstoffe, Duftstoffe
- und viele andere

bestimmen die Qualität der Umwelt und Abwasserbelastung, ihre Menge bzw. Konzentration, die in den Anwenderinformationen vorgegeben ist, das quantitative Ausmaß.

Die Zusammensetzung der Produkte orientiert sich an der gewünschten Funktion und ist damit im Prinzip festgelegt.

Ein Verzicht auf Hauptkomponenten würde den Verlust wichtiger Produkteigenschaften bedeuten.

Die im folgenden beschriebenen erfindungsgemäßen Mittel und deren Anwendung ermöglichen eine Lösung der geschilderten Probleme in Richtung signifikant verringerter Belastung von Abwasser und Umwelt.

2. Erfindungsgemäße Lösung der beschriebenen Probleme

Die Verknüpfung von drei verschiedenen Grundprinzipien führt überraschender Weise zur Möglichkeit, neuartige Reiniger und andere funktionale Produkte herzustellen, deren reinigende und/oder funktionale Leistung ebenso gut ist wie bei existierenden Produkten gemäß des Standes der Technik.

Darüber hinausgehend weisen die erfindungsgemäßen Mittel und deren Anwendung völlig neue Eigenschaften auf, die die Abwasser- und Umweltbelastung, sowie die Abwasserreinigungskosten signifikant senken bzw. fast eliminieren.

Die neuartigen Mittel nutzen dazu drei verschiedene chemische und mikrobiologische Grundprinzipien aus, die zwar einzeln und isoliert betrachtet jedem Fachmann geläufig sind, deren Kombination nach der erfindungsgemäßen Vorgabe nach unserem Wissen bislang nicht realisiert wurde.

Die großen Vorteile, die die erfindungsgemäßen Mittel und deren Anwendung mit sich bringen, sind auch für den Fachmann völlig überraschend.

Die vorliegende Erfindung nutzt folgende drei Prinzipien aus.

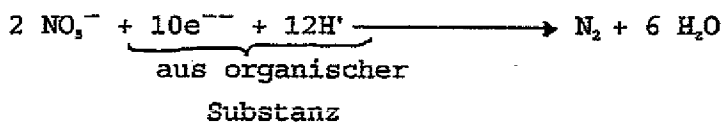
2.1 Die speziellen chemischen und mikrobiologischen Verhältnisse im Abwasser

Alle Reiniger und andere funktionalen Produkte landen nach ihrer Anwendung im Abwassersystem und sind dort speziellen chemischen und mikrobiologischen Bedingungen ausgesetzt.

- Abwasser ist in der Regel sauerstofffrei (in Druckleitungen) oder — in Freispiegleitungen — zumindest sauerstoffarm. 5
- In jeder Leitung findet man an den Wänden die sogenannte Sichelhaut, unter der eine rege anaerobe Abbautätigkeit vorherrscht, selbst dann, wenn das Abwasser noch Sauerstoff enthält.
- Anaerobe Prozesse dominieren daher in Abwasserkanälen bzw. dem Abwassersystem. 10
- Typische Eigenschaften von Abwässern:
 - BSB: 200—500 mg/l
 - C:N-Verhältnis (N auf der NH_3 -, Aminstufe) Im Mittel: 2,5 : 1 (mit großen Schwankungen)
 - pH: 6—8
 - Fakultative heterotrophe anaerobe lebende Bakterien in großer Zahl (Pseudomonaden dominieren) 15
 - Verweilzeiten der Abwässer im Kanalsystem: 1—24 Stunden
 - Nitratgehalt: In der Regel Null (Denitrifikation).

Diese Bedingungen sind daher sehr gut geeignet, in anaeroben Prozessen sauerstoffreiche Verbindungen zu reduzieren, z. B. das Nitration. 20

NO_3^- wird unter O_2 -armen bzw. O_2 -freien Bedingungen von Anaerobiern (z. B. der ubiquitär vorhandenen Gattung *Pseudomonas*) sofort als chemische Sauerstoffquelle bzw. als Elektronenakzeptor zur Deckung des Energiebedarfs genutzt, wobei organische Substrate (H-Donatoren) oxidiert werden. Bei ausreichender Menge an oxidierbarer organischer Substanz wird Nitrat dabei vollständig zu elementarem Stickstoff reduziert. 25



2.2 Einsatz von eliminierbaren Anionen

Von allen, großtechnisch und preiswert zur Verfügung stehenden Anionen, z. B. Cl^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , NO_3^- ist das Nitrat-Ion das einzige Anion, welches ohne material- und umweltschädigende Folgeprodukte durch heterotrophe Denitrifikation völlig aus dem Abwassersystem entfernt werden kann. Bei Sulfat, welches bei Nitratabwesenheit ebenfalls als mikrobiell nutzbare Sauerstoffquelle zur Verfügung steht, wird als Reduktionsprodukt Schwefelwasserstoff gebildet, dessen Reoxidation in Freispiegleitungen bekannterweise zur Betonkorrosion führt (Bildung von Schwefelsäure). 35

Unter den vorherrschenden anaeroben Bedingungen im Abwasser wird daher zugesetztes Nitrat durch heterotrophe Denitrifikation völlig zu N_2 eliminiert. Das gleiche gilt natürlich für die Salpetersäure, HNO_3 , die nach der Neutralisation im Abwasser ebenfalls als Nitration vorliegt. 40

Zwar enthält das Abwasser selbst große Mengen an organischen C-Verbindungen, die zur Denitrifizierung von zufließendem Nitrat völlig ausreichen würden.

Da aber das im Abwasser vorherrschende mittlere C:N-Verhältnis bereits erheblich von dem für vollständigen aeroben Abbau idealen Wert (8 : 1 bis 12 : 1) abweicht, sollte dieser Vorrat an organischen Verbindungen durch Denitrifikation nicht noch weiter reduziert werden. 45

Verwendet man daher ausschließlich Nitrat als Anion, so muß die dazu mikrobiell redoxäquivalente Menge an organischen Verbindungen mitgeliefert werden, um den Vorrat an organischen Substanzen im Abwasser nicht zu verringern. 50

Bei ausreichend großem Angebot an organischen Stoffen (C:N-Verhältnis $> 12 : 1$) kann in Spezialfällen auch auf einen Zusatz von organischen Verbindungen verzichtet werden. Das zugeführte Nitrat kann dann organische Stoffe eliminieren und das C:N-Verhältnis wieder in Richtung optimales Verhältnis (8 : 1 bis 12 : 1) absenken. 55

2.3 Einsatz von eliminierbaren Kationen

Bei der heterotrophen Denitrifikation wird pro Nitration (NO_3^-) formal ein Hydroxidion (OH^-) gebildet. Daneben entsteht aus der oxidierbaren organischen Substanz Kohlendioxid CO_2 und H_2O .

Setzt man daher als Kationen solche Spezies ein, die mit OH^- bzw. Carbonat (aus OH^- und CO_2) schwerlösliche Verbindungen bilden, so lassen sich damit diese Kationen durch Fällungsreaktionen aus der Abwasserlösung eliminieren. 60

Die ausgefallenen Niederschläge (Hydroxide, Oxidhydrate, Carbonate) werden Bestandteil der partikulären Abwasserinhaltsstoffe und gelangen mit diesen in den Klärschlamm.

Ammoniumionen und organisch substituierte Ammoniumionen lassen sich unter anaeroben Bedingungen durch NO_3^- mikrobiell zu N_2 und anderen aus den organischen Resten stammende Folgeprodukte, wie z. B. H_2O , CO_2 , abbauen und damit ebenfalls eliminieren. 65

Kationen, die schwerlösliche Phosphate bilden, können durch äquivalente bzw. äquimolare Beimischungen

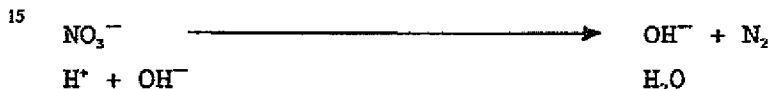
von Phosphorsäure, H_3PO_4 ausgefällt werden: Reduzierte Vorstufen der Phosphorsäure, wie z. B. Phosphonsäure (H_3PO_3) und Phosphinsäure (H_3PO_2), werden im Abwasser durch Nitrat mikrobiologisch zu Phosphorsäure oxidiert und dann ebenfalls als schwerlösliche Phosphate eliminierbar.

Dies gilt auch für organische Phosphonsäuren, die unter anaeroben Bedingungen durch Nitrat mikrobiell zu H_2O , CO_2 und Phosphorsäure abgebaut werden können. Das entstehende Phosphat läßt sich über die Bildung schwerlöslicher Phosphate entfernen.

Im folgenden werden die in den erfindungsgemäßen Reinigern und funktionalen Produkten einsetzbaren, im Abwasser eliminierbaren Kationen aufgeführt.

1. H^+ , H_3O^+ -Ionen

Hier liegt ein Sonderfall vor: Die H^+ -Ionen lassen sich durch Neutralisation mit den bei der Denitrifizierung entstehenden OH^- -Ionen zu Wasser abfangen und damit eliminieren:



2. Zweifach positiv geladenen Metallionen: M^{2+}

Insbesondere Ca^{2+} und Mg^{2+} -Ionen eignen sich sehr gut (auch aus Kostengründen). Im Prinzip lassen sich praktisch alle anderen M^{2+} -Ionen einsetzen, z. B. aus folgenden Gruppen:

- Erdalkalimetallionen: Sr^{2+} , Ba^{2+}
- Hauptgruppenmetalle: Sn^{2+} , Pb^{2+} , SnO^{2+} ,
- Übergangsmetalle: Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , TiO^{2+} .

Bei den zweiwertigen Fe^{2+} -Ionen gibt es noch eine Besonderheit: Ihre leichte Oxidierbarkeit zu Fe^{3+} . Auch bei Abwesenheit von Sauerstoff wird Fe^{2+} mikrobiologisch durch NO_3^- zu Fe^{3+} oxidiert.

3. Dreifach positiv geladene Kationen: M^{3+}

Die wichtigsten Vertreter dieser Gruppe sind Al^{3+} und Fe^{3+} . Daneben lassen sich im Prinzip auch alle anderen M^{3+} -Kationen, z. B. der Übergangsmetalle, seltenen Erden, Actiniden, einsetzen.

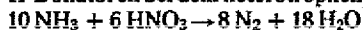
4. Vierfach geladene Kationen: M^{4+} bzw. deren Oxoformen MO^{2+}

Theoretisch ist sogar der Einsatz von TiO^{2+} und von anderen M^{4+} bzw. MO^{2+} -Ionen denkbar, z. B. Sn^{4+} , Pb^{4+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , Hf^{4+} , Ce^{4+} , Th^{4+} .

Aus Kostengründen wird ihre Verwendung aber eher die Ausnahme sein.

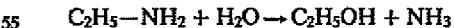
5. Ammoniumionen: N_4^+ , NR_4^+ , NR_xH_{4-x}

Neben organischen Verbindungen können im Abwasser auch Ammoniumionen bzw. Amine, Ammoniak als H-Donatoren bei dem heterotrophen Denitrifikationsprozeß fungieren:

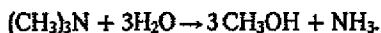


Der Abbau organischer Amine läßt sich nach formaler Hydrolyse zu Alkoholen und Ammoniak auf die Modellsubstanz NH_3 (und den resultierenden Alkohol) zurückführen.

Beispiel



oder



NH_3 wird dann unter anaeroben Bedingungen mit NO_3^- in einer Art mikrobieller Konproportionierung als N_2 aus dem Abwasser entfernt.

3. Beschreibung der erfindungsgemäßen Mittel

Wie in Kapitel 2 erläutert, bedient sich die vorliegende Erfindung der unter anaeroben Bedingungen im Abwasser wirksam werdenden Oxidation von

- organischen Verbindungen
- Phosphonsäure, Phosphinsäure
- organischen Phosphonsäuren
- Ammoniak und organischen Aminen

durch das Nitrat-Ion, NO_3^- . Das Nitration ist dabei, wie beschrieben, mit den eliminierbaren Kationen

- H^+ , H_3O^+
- M^{2+} , insbesondere Ca^{2+} , Mg^{2+}
- M^{3+} , insbesondere Al^{3+} , Fe^{3+}
- M^{4+}

zu ladungsneutralen Verbindungen zusammengesetzt, z. B.

- HNO_3
- $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$
- $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$
- NH_4NO_3 , NR_4NO_3 .

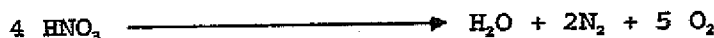
Durch Reaktion von polymeren Aluminiumsalzen, z. B. polymerem Aluminiumchlorid, -sulfat, -nitrat mit HNO_3 lassen sich Aluminiumnitrate herstellen, die nur einen geringen Restgehalt an Fremdanionen enthalten, z. B. Chlorid oder Sulfat.

Auch diese fremdanionhaltigen Aluminiumnitrate lassen sich für die erfindungsgemäßen Mittel einsetzen.

Da alle Nitrate (außer HNO_3 selbst) letztendlich durch Reaktionen der Oxide, Hydroxide, Carbonate mit der Salpetersäure, HNO_3 , gewonnen werden, basiert die Erfindung letztlich auf der Oxidation der oben beschriebenen Verbindungen mit dem in HNO_3 chemisch gespeicherten Sauerstoff.

Die Reaktion, die mit " HNO_3 " (bzw. ihren oben definierten Salzen) im Abwasser unter anaeroben Bedingungen mit Hilfe der heterotrophen Denitrifikation abläuft, nämlich formal nach

Denitrifikation

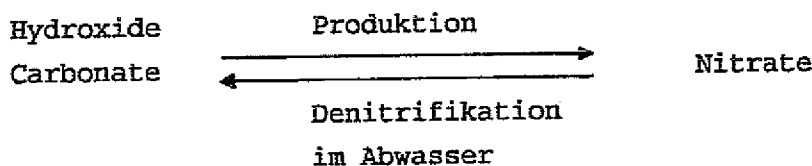


stellt die direkte Rückreaktion der großtechnischen Herstellung von HNO_3 durch "Luftverbrennung" dar.

Aus ökologischer Sicht werden dabei der Umwelt wieder die Stoffe zugeführt, nämlich O_2 (in aktiver, gebundener Form) und N_2 , die zur Produktion von HNO_3 verbraucht wurden.

Der in NO_3^- gespeicherte O_2 wird von den Mikroorganismen zur Oxidation der organischen Substanzen eingesetzt.

Die neutrale Umweltbilanz gilt auch beim Vergleich der Produktion der erfindungsgemäß eingesetzten Nitrate und deren Endprodukt im Abwassersystem:



Mol-Verhältnis zwischen HNO_3 bzw. Nitrat, NO_3^- , und oxidierbarer Substanz

Das Mol-Verhältnis zwischen HNO_3 bzw. NO_3^- und oxidierbarer Substanz sollte idealerweise so gewählt werden, daß völlige Redox-Äquivalenz herrscht. Als Reaktionsprodukte treten dann nur N_2 , CO_2 , H_2O und für oxidierbare P-Verbindungen, PO_4^{3-} , auf.

Anstelle von HNO_3 läßt sich ohne Änderung des Molverhältnisses NO_3^- einsetzen. Dabei muß beachtet werden, daß die zur NO_3^- -äquivalente Molzahl an OH^- -Ionen gebildet wird.

Unter Beachtung der redoxäquivalenten Molverhältnisse (die sich aus Redoxgleichungen nach den Regeln der Stöchiometrie leicht ermitteln lassen) umfassen die erfindungsgemäßen Mittel die im folgenden beschriebenen Kombinationen.

Je nach Einsatz von HNO_3 und anderen sauren Komponenten, z. B. organische Carbonsäuren, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ u. a. oder pH-neutralen Komponenten ist die Gesamtacidität der Mittel zwischen stark sauer bis annähernd neutral oder schwach alkalisch einstellbar.

3.1 Stark saure Mischungen

3.1.1 Mit organischen Säuren (Carbonsäuren und deren M^{3+} -Salzen)

Organische Säuren

- Ameisensäure
- Essigsäure
- 5 Propionsäure
- Glycolsäure
- Milchsäure
- Oxalsäure
- Malonsäure
- 10 Mesoxalsäure
- Citronensäure
- Weinsäure (verschiedene Stereoisomere)
- Apfelsäure
- Traubensäure
- 15 Zuckersäuren (Mono- und Dicarbonsäuren von Triosen, Tetrosen, Pentosen, Hexosen, Heptosen und deren Biopolymere, z. B. Alginsäure etc.)
- Polyhydroxy- und Polyaldehydocarbonsäuren
- Polycarbonsäuren
- Höhere Fettsäuren (mit 6—20 C-Atomen) u.v.a.
- 20 — Alle konstruierbaren Mischungen dieser Carbonsäuren mit
- HNO_3 allein
- $\text{HNO}_3 + \text{M}^{3+}(\text{NO}_3)_3$ (in beliebigem Mischungsverhältnis) (auch Gemische verschiedener Carbonsäuren)
- Mischungen der M^{3+} -Salze der Carbonsäuren mit HNO_3 (auch Gemische von Salzen von verschiedenen Carbonsäuren, verschiedenen M^{3+} -Kationen).

3.1.2 Mit organischen Phosphonsäuren und deren M^{3+} -Salzen

Organische Phosphonsäuren, z. B.

- 30 — 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure
- 1-Hydroxyäthan-1,1-dimethylen-phosphonsäure u.v.a.
- Mischungen mit HNO_3 und $\text{M}^{3+}(\text{NO}_3)_3$ (M^{3+} ist \geq äquimolar zu den Phosphonsäure-resten) (auch Mischungen verschiedener Phosphonsäuren)
- Mischungen der M^{3+} -Salze der Phosphonsäuren mit HNO_3 (analog zu 3.1.1) (M^{3+} ist \geq äquimolar zu den Phosphonsäureresten; eventuell durch $\text{M}^{3+}(\text{NO}_3)_3$ ausgleichbar).

3.2 Stark saure bis mittelsaure Mischungen

- 40 — Mischungen aus HNO_3 , M^{3+} -Salze organischer Säuren, organische Säuren (Verhältnis von organischer Säure zu M^{3+} -Salz der organischen Säure ist beliebig)
- auch Produkte mit Mischungen aus HNO_3 und verschiedenen Carbonsäuren und M^{3+} -Salzen sowie Salzen mit verschiedenen M^{3+} -Kationen
- Mischungen aus $\text{M}^{3+}(\text{NO}_3)_3$ und organischen Säuren (verschiedene organische Säuren und verschiedene M^{3+} -Ionen im Gemisch möglich)
- 45 — Mischungen aus $\text{M}^{3+}(\text{NO}_3)_3$ und organischen Phosphonsäuren, aus $\text{M}^{3+}(\text{NO}_3)_3$ und Phosphonsäure (H_3PO_3) bzw. Phosphinsäure (H_3PO_2). Auch hier gilt, daß M^{3+} \geq äquimolar zu den Phosphonsäuregruppen bzw. der Phosphonsäure oder der Phosphinsäure sein muß. Der M^{3+} -Anteil muß im Bedarfsfall durch $\text{M}^{3+}(\text{NO}_3)_3$ ausgeglichen werden.
- Wird dann durch zusätzliches $\text{M}^{3+}(\text{NO}_3)_3$ mehr Nitrat eingetragen, als zur vollständigen Oxidation der niedervalenten Phosphorsäuren erforderlich ist, so müssen die überschüssigen Redox-Äquivalente durch organische Verbindungen, z. B. Carbonsäuren, ausgeglichen werden.
- 50 — Gemische aus $\text{M}^{3+}(\text{NO}_3)_3$ mit organischen Säuren, organischen Phosphonsäuren und anorganischen niedervalenten Phosphorsäuren (siehe auch vorigen Punkt).

3.3. Mittelsaure bis schwach saure Mischungen

- 55 — Mischungen aus HNO_3 und M^{3+} und M^{2+} -Salzen organischer Säuren und organische Säuren
- Mischungen aus HNO_3 und M^{3+} -Salzen organischer Phosphonsäuren, gegebenenfalls auch mit organischen Säuren.
- 60 — Mischungen aus $\text{M}^{3+}(\text{NO}_3)_3$ und $\text{M}^{2+}(\text{NO}_3)_2$ und organischen Säuren bzw. organischen Phosphonsäuren (Das Molverhältnis zwischen M^{3+} und M^{2+} ist variabel und frei wählbar).

3.4 Schwach saure bis annähernd neutrale Mischungen

- 65 — Mischungen aus HNO_3 , M^{2+} -Salzen von organischen Säuren und freie organische Säuren, sowie organische pH-neutrale Verbindungen.
- $\text{M}^{2+}(\text{NO}_3)_2$ und organische Neutralverbindungen.
- $\text{M}^{3+}(\text{NO}_3)_3$ und organische Neutralverbindungen

- $M^{2+}(NO_3)_2$ und organische Säuren.
- $M^{2+}(NO_3)_2$ und organische pH-neutrale Verbindungen.

Unter pH-neutralen organischen Verbindungen versteht man alle organischen Verbindungen, die weder eine saure Gruppe (z. B. Carboxylgruppe) noch eine alkalische (z. B. -Aminogruppe) tragen.

Beispiele

- Alkohole
- Zucker, Kohlenhydrate
- Aldehyde, Ketone
- Hydroxy-, Polyhydroxyverbindungen
- nicht ionische Tenside
- kationenaktive Tenside
- Polyoxy-verbindungen
- Biopolymere (mit nur geringem Anteil an ionischen Funktionen).

Das Mischungsverhältnis zwischen organischen Säuren oder organischen Neutralverbindungen ist frei wählbar.

3.5 Schwach alkalische bis stark alkalische Mischungen

Da auch bei solchen Reinigertypen nur eliminierbare Kationen eingesetzt werden sollen, können die in alkalischen Reinigern und anderen Gemischen üblichen Na^+ , K^+ -Salze, z. B. von anionenaktiven Tensiden, von OH^- , CO_3^{2-} u. a. basischen Anionen nicht eingesetzt werden.

Allein NH_4^+ und andere organische Ammoniumionen sind aufgrund ihrer oxidativen Abbaubarkeit unter anaeroben Bedingungen (mit Nitrat) hier möglich.

Gemische aus Ammoniumsalzen von basischen Anionen (z. B. anionische Tenside, organische Carbonsäure-Anionen, Hydrogencarbonat) und überschüssigem Ammoniak bzw. organische Amine reagieren alkalisch.

Durch Zusatz $M^{3+}(NO_3)_3$ und/oder $M^{2+}(NO_3)_2$ können auch hier erfindungsgemäße Formulierungen konstruiert werden.

4. Vorteile der erfindungsgemäßen Mittel

Gegenüber Mitteln nach dem Stand der Technik weisen die erfindungsgemäßen Mittel — bei vergleichbarer Leistung und Funktion — eine Reihe signifikanten Vorteilen auf:

- das Abwassersystem wird als anaerober Bioreaktor benutzt
- die erfindungsgemäßen Mittel reagieren in sich mikrobiologisch völlig ab zu den umweltfreundlichen Reaktionsprodukten CO_2 , H_2O , N_2 , $[M^{3+}(OH)_3]_s$, $[M^{2+}(OH)_2]_s$.
- selbst stark saure Mischungen neutralisieren sich beim Abbau vollständig, da bei der Denitrifikation Protonen verbraucht werden.
- Die Pufferkapazität des Abwassers wird nicht verkleinert
- die Abwasserkonzentration an Kationen und Anionen wird nicht verändert
- in den Mitteln eingesetzte Phosphorsäure oder deren Vorstufen, organische Phosphonsäuren, werden als schwerlösliche Phosphate $[M^{3+}PO_4]_s$ praktisch völlig eliminiert
- H_3PO_4 — freie Mischungen mit $M^{3+}(NO_3)_3$ können den PO_4^{3-} -Gehalt im Abwasser senken; dies gilt allgemein für P-freie Produkte
- der BSB, CSB des Abwassers wird nicht erhöht, wenn genau äquivalente Mischungen eingesetzt werden
- da SO_4^{2-} in den Mitteln nicht enthalten ist, tragen diese nicht zur Betonkorrosion bei
- die Mittel wirken nur wenig korrosiv, da korrosionsfördernde Komponenten, z. B. Chloride, nicht anwesend sind
- die CO_2 und HCO_3^- -Konzentration des Abwasser wird erhöht. Dies wirkt sich günstig auf die nachfolgende Nitrifikationsstufe aus. (Förderung der Nitrifikation in der Belebungsstufe).
- der Abbau der in den erfindungsgemäßen Mitteln eingesetzten Komponenten stellt — besonders für HNO_3 , $M^{3+}(NO_3)_3$, $M^{2+}(NO_3)_2$ — die Umkehr der Produktionsprozesse dar, entspricht daher einem zu 100% ablaufendem Recycling.

Die voranstehend beschriebenen Vorteile gelten streng für die redox-äquivalent zusammengesetzten Mittel unter der Voraussetzung, daß der Prozeß der heterotrophen Denitrifikation allein zur Energieversorgung der Anaerobier eingesetzt wird.

In Abhängigkeit der bereits vorhandenen Abwasserzusammensetzung kann es sinnvoll sein, die Summe an organischen Verbindungen bis zum 100-fachen des Redoxäquivalents zu erhöhen.

Vorteil:

- Mögliche Verluste an organischer Substanz für den Baustoffwechsel der Anaerobien werden ausgeglichen.
- Der Vorrat an organischer Substanz und damit das C:N-Verhältnis im Abwasser werden etwas erhöht.

Umgekehrt wirkt sich in speziellen Abwässern mit hoher Konzentration an organischer Substanz die Erhöhung des Nitrat plus Kation -Anteils [HNO_3 , $\text{M}(\text{NO}_3)_3$, $\text{M}(\text{NO}_2)_2$] eher positiv in Richtung Verkleinerung des BSB, CSB aus. Im Extremfall sollte dieser Anteil bis zum 100-fachen des Redoxäquivalents erhöht werden, oder Produkte ohne den Zusatz reduzierender Komponenten eingesetzt werden, um den überhöhten BSB, CSB des speziellen Abwassers zu senken.

5. Praktische Beispiele für die erfindungsgemäßen Mittel

5.1 HNO_3 + Citronensäure

5 Mol Citronensäure werden mit 18 Mol HNO_3 vermischt und z. B. in 3–10%iger Lösung für Entkalkungszwecke eingesetzt.

5.2 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ + Citronensäure

5 Mol Citronensäure und 6 Mol $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ werden gelöst und für saure Reiniger (Bad und WC) mit ca. 2–10% verwendet.

5.3 Glykolsäure + $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ + HNO_3

5 Mol Glykolsäure, 1 Mol Fe—III-Nitrat und 3 Mol HNO_3 werden kombiniert und die Produktlösung für saure Anwendungen benutzt.

5.4 Aluminiumformiat + Ameisensäure + HNO_3

1 Mol Aluminiumformiat wird zusammen mit 2 Mol Ameisensäure und 2 Mol HNO_3 in Lösung gebracht und als saurer Industriereiniger verwendet.

5.5 Calciumformiat + HNO_3 + Ameisensäure

2 Mol Calciumformiat, 1 Mol Ameisensäure und 2 Mol HNO_3 ergeben eine abgepufferte, schwach saure Reinigerflüssigkeit.

5.6 HNO_3 + Glucose

5 Mol Glucose und 24 Mol HNO_3 werden gelöst zu einer stark sauren Reiniger- und Beizlösung.

5.7 Weinsäure + Ethanol + $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$

5 Mol Weinsäure und 1 Mol EtOH werden mit 3,27 Mol $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ zu einer mittelsauren Reinigerlösung angesetzt.

5.8 HNO_3 + H_3PO_3 + $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ + Citronensäure

5 Mol Citronensäure werden mit 5 Mol Phosphonsäure, 5 Mol HNO_3 und 5 Mol $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ zu einer stark sauren Reinigerlösung kombiniert.

5.9 Aluminiumnitrat + H_3PO_2 + Weinsäure

Durch Kombination von 5,5 Mol Weinsäure, 5 Mol Phosphinsäure und 5 Mol $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ entsteht eine mittelsaure Lösung.

5.10 Eisen-III-nitrat + Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure + Citronensäure

Kombiniert man 5 Mol Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure mit 10 Mol Eisen-III-nitrat und 5 Mol Citronensäure, erhält man eine mittel bis starke saure Reiniger- oder Reizlösung.

5.11 Calciumnitrat + Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure + Glucose

5 Mol Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure werden mit 10 Mol Calciumnitrat und 1,67 Mol Glucose zu einer schwach sauren Reinigerlösung kombiniert.

5.12 Calciumnitrat + Glucose

Ein Gemisch von 5 Mol Glucose und 12 Mol Calciumnitrat bildet eine pH-neutrale Ca^{2+} -haltige Elektrolytlösung.

Patentansprüche

1. Reiniger und andere funktionale Produkte, die aufgrund ihrer Zusammensetzung durch mikrobielle Abbauprozesse unter anaeroben Bedingungen eine extrem niedrige Abwasser- und Umweltbelastung erzeugen, enthaltend
 - a) eliminierbare Kationen und
 - b) eliminierbare Anionen und
 - c) N- und P-freie organische Verbindungen.
2. Reiniger und andere funktionale Produkte gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in der Mischung zusätzlich anorganische Phosphorsäuren und organische Phosphorsäuren enthalten sind.
3. Reiniger und andere funktionale Produkte gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
 - Punkt a) folgende Kationen einzeln oder in Kombination einschließt: H^+ , H_3O^+ -Ionen zweifach positiv geladene Metallionen, wie z. B. Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} (Erdalkalimetalle); wie z. B. Sn^{2+} , Pb^{2+} , SnO^{2+} (Hauptgruppenmetalle); wie z. B. Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , TiO^{2+} (Übergangsmetalle); dreifach positiv geladene Metallionen, wie z. B. Al^{3+} , Fe^{3+} , M^{3+} -Ionen der Übergangsmetalle, seltenen Erden, Actiniden; Ammoniumionen, wie z. B. NH_4^+ , NR_4^+ , $(NR_xH_{4-x})^+$ (R = organischer aliphatischer oder aromatischer Rest) von kationenaktiven Tensiden
 - Punkt b) folgende Anionen darstellt: Nitrat (NO_3^-)
 - Punkt c) folgende N- und P-freie organische Verbindungen einzeln oder in Kombination einschließt: Organische Säuren (Carbonsäuren und deren Salzen mit eliminierbaren Kationen)
Organische Säuren
Ameisensäure
Essigsäure
Propionsäure
Glycolsäure
Milchsäure
Oxalsäure
Malonsäure
Mesoxalsäure
Citronensäure
Weinsäure (verschiedene Stereoisomere)
Apfelsäure
Traubensäure
Zuckersäuren (Mono- und Dicarbonsäuren von Triosen, Tetrosen, Pentosen, Hexosen, Heptosen und deren Biopolymere, z. B. Alginsäure etc.)
Polyhydroxy- und Polyaldehydocarbonsäuren
Polycarbonsäuren
Höhere Fettsäuren (mit 6–20 C-Atomen) u.v.a.
pH-neutralen organischen Verbindungen
Alkohole
Zucker, Kohlenhydrate
Aldehyde, Ketone
Hydroxy-, Polyhydroxyverbindungen
Polyoxy-verbindungen
Biopolymere (mit nur geringem Anteil an ionischen Funktionen)
nichtionische Tenside
anionenaktive Tenside mit eliminierbaren Kationen.
4. Reiniger und andere funktionale Produkte gemäß der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die anorganischen Phosphorsäuren H_3PO_3 (Phosphonsäure), H_3PO_4 (Phosphorsäure), H_3PO_2 (Phosphinsäure) und deren Salze mit eliminierbaren Kationen, und die organischen Phosphorsäuren Nitrilotris-(methylenphosphonsäure) Äthylen-diamintetra-(methylenphosphonsäure) Di-äthylen-triamintetra-(methylenphosphonsäure) Di-äthylen-triaminpenta-(methylenphosphonsäure) Hexa-methylen-diamintetra-(methylenphosphonsäure) N-(Phosphonomethyl)-glycin N-(Phosphonomethyl)-imino-diessigsäure 2-Phosphono-butan-1,2,4-tricarbonsäure 1-Hydroxyäthan-1,1-diphosphonsäure und deren Salze mit eliminierbaren Kationen einzeln oder in Kombination im Gemisch enthalten sind.
5. Reiniger und andere funktionale Produkte gemäß der Ansprüche 1 und 3, dadurch gekennzeichnet, daß folgende Komponenten bevorzugt eingesetzt werden:
 - a) H^+ ; H_3O^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Fe^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} einzeln oder in Kombination
 - b) Nitrat (NO_3^-)
 - c) Ameisensäure
Essigsäure

Glycolsäure
 Milchsäure
 Oxalsäure
 Weinsäure
 Citronensäure
 Zuckersäuren

5

einzelnen oder in Kombination, als freie Säuren oder als Salze mit den unter a) definierten Kationen, Alkohole, wie EtOH, i-Propanol, Saccharose, Glucose, Fructose, Formaldehyd, Acetaldehyd, Glutardialdehyd, Glycerin, Sorbitol, Mannitol, Alginsäure, Caragheenan, Xanthan, Agar agar, Pektine
 einzeln oder in Kombination.

10

6. Reiniger und andere funktionale Produkte gemäß der Ansprüche 2 und 4, dadurch gekennzeichnet, daß folgende Komponenten bevorzugt eingesetzt werden:

Anorganische Phosphorsäuren:

H_3PO_4 , H_3PO_3 , H_3PO_2 und deren Salze mit den unter Anspruch 5a definierten Kationen, einzeln oder in Kombination.

15

Organische Phosphorsäuren:

2-Phosphono-butan-1,2,4-tricarbonsäure, 1-Hydroxyäthan-1,1-diphosphonsäure und deren Salze mit den unter Anspruch 5a definierten Kationen, einzeln oder in Kombination.

7. Mittel gemäß der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die eingesetzte HNO_3 oder die Nitrate mit eliminierbaren Kationen und die eingesetzten oxidierbaren Verbindungen, wie die N- und P-freien organischen Verbindungen, die Phosphon- und Phosphinsäure, die organischen Phosphonsäuren, das NH_3 bzw. NH_4^+ , die organischen Amine und Ammoniumsalze, in einem Molverhältnis $\sum \text{Nitrate} : \sum \text{oxidierbare Verbindungen}$ stehen, welches 1/100 des Redox-äquivalentes für vollständige Reaktion bis zum 100-fachen des Redoxäquivalentes für vollständige Reaktion beträgt.

20

8. Mittel gemäß der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Molverhältnis $\sum \text{Nitrate} : \sum \text{oxidierbare Verbindungen}$ dem Redoxäquivalent für die vollständige Reaktion entspricht.

25

9. Mittel gemäß der Ansprüche 2,4 und 6 dadurch gekennzeichnet, daß bei der Verwendung von Al^{3+} , Fe^{3+} und anderen als $MePO_4$ eliminierbaren M^{3+} -Kationen und Phosphorsäure, Phosphonsäure, Phosphinsäure und/oder organischer Phosphorsäuren einzeln oder in Kombination das Molverhältnis $M^{3+} \text{-Kation} : P \geq 1$ ist.

30

10. Mittel gemäß der Ansprüche 1—9, dadurch gekennzeichnet, daß die Mittel in folgenden Applikationsformen eingesetzt werden:

- wäßrige oder wäßrig/organische Lösungen, Suspensionen, Gele, Pasten
- lösungsmittelfreie feste Formen wie Pulver, gepreßte Formen wie Tabletten, Granulate, Pellets, Extrudate, Agglomerate etc.
- Mehrkomponenten-Produkte, bei denen z. B. die Nitrat- von der Organikkomponente getrennt vorliegen u. U. auch in verschiedenen Phasen.

35

11. Mittel gemäß der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Mittel und ihre Verwendung wie folgt beschrieben werden:

- saurer neutraler bis schwach alkalischer Industrie- und Haushaltsreiniger
- Industrie- und Haushaltspflegemittel und Mittel zur Konditionierung von Oberflächen
- Gemisch zur Abwasserkonditionierung (gewerblich und privat)
- Mittel zur pH-Senkung, Einstellung eines sauren Milieus
- Säure, Säuregemisch, saures Mittel zur
- Reinigung z. B. Fliesen
- Kalklösung
- Kesselsteinauflösung
- Auflösung von schwerlöslichen Salzen, z. B. Oxalate, Urinstein usw.
- Eliminierung von Kalkablagerungen, -krusten in Rohrsystemen in privaten und industriellen Anlagen
- Anwendung als Ätz- und Beizmittel
- Regenerierung von Kationenaustauschern, die vorzugsweise mit M^{2+} , M^{3+} -Ionen beladen sind.
- Bad, WC und auch Sanitärreinigung
- desinfizierende Reinigung von Oberflächen (Sanitizer)
- Verwendung als Reagentien, Reaktionskomponenten in der Industrie
- Mittel zur pH-Erhöhung in Abwässern
- Mittel zur pH-Abpufferung in Systemen mit anaeroben Bedingungen.

45

50

55

12. Mittel gemäß der Ansprüche 1 bis 10 und deren Anwendung gemäß Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Anwendungskonzentration zwischen 0,1 und 100% (Gewichtsprozent) beträgt.

13. Anwendungskonzentration der erfindungsgemäßen Mittel gemäß Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß diese bevorzugt im Bereich 2—20% liegt.

60

14. Mittel gemäß der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß das eliminierbare Anion, Nitrat, in Form von ladungsneutralen Verbindungen mit eliminierbaren Kationen, z. B. als HNO_3 , $Ca(NO_3)_2 \cdot xH_2O$, $Al(NO_3)_3 \cdot xH_2O$, $Fe(NO_3)_3 \cdot xH_2O$, eingesetzt wird.

15. Mittel gemäß der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die eliminierbaren Kationen in Form ladungsneutraler Verbindungen mit Nitrat, Anionen organischer Säuren, Anionen von Phosphorsäuren und organischen Phosphorsäuren eingesetzt werden.

65

16. Mittel gemäß der Ansprüche 1 bis 10, 14 und 15, dadurch gekennzeichnet, daß sie nach Einbringung in

das meist anaerobe Abwassersystem und in anaerobe Vorklärstufen in der erfindungsgemäßen Weise mikrobiologisch zu umweltneutralen Reaktionsprodukten abgebaut werden.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65